

**Moments de dipôle et spectres
infrarouges de composés d'addition
formés par le bromure d'aluminium
avec des nitrodérivés**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Pierre GAGNAUX

de

Method (ct. de Vaud)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève
Assistant au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

Thèse N° 1280

GENÈVE
Editions Médecine et Hygiène
1958



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552321_0043

Moments de dipôle et spectres infrarouges de composés d'addition formés par le bromure d'aluminium avec des nitrodérivés

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Pierre GAGNAUX

de

Method (ct. de Vaud)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève
Assistant au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

Thèse N° 1280

GENÈVE
Editions Médecine et Hygiène
1958



La faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur B.P. Susz, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 27 février 1958.

Le doyen :

Fernand Chodat

Thèse N° 1280

Les présentes recherches ont été effectuées pendant les années universitaires 1956-1957, au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, sous la direction de Monsieur le professeur B.-P. Susz.

Je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude à Monsieur le professeur B.-P. Susz pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie aussi Monsieur D. Janjic, Dr ès sciences, chef de travaux au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, de son précieux concours.

Ma vive reconnaissance va aussi au «Fonds Marc Birkigt» qui a subventionné la partie de ce travail se rapportant aux moments de dipôle, ainsi qu'à MM. Wakker et Siegrist de la maison Analix, qui ont établi les diagrammes de poudre de certains des composés que nous avons étudiés.

A MA FEMME

Je t'embrasse
avec amour et tendresse
et je t'embrasse
avec toute mon âme.

Je t'embrasse
avec toute mon âme
et je t'embrasse
avec toute mon âme.

Je t'embrasse
avec toute mon âme
et je t'embrasse
avec toute mon âme.

Je t'embrasse
avec toute mon âme
et je t'embrasse
avec toute mon âme.

P R E M I E R E P A R T I E

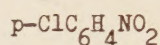
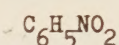
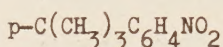
Moments de dipôle de composés d'addition formés à partir de nitrodérivés aromatiques et de bromure d'aluminium

Menchutkin (1) a, le premier, étudié, au moyen de l'analyse thermique, les composés d'addition formés par des nitrodérivés aromatiques avec le bromure d'aluminium. En 1931, Ulich (2) a déterminé leurs poids moléculaires, par les méthodes ébullioscopique et cryoscopique dans C_6H_6 et CS_2 , et expliqué leur dimérisation en solution par une association du type dipôle-dipôle. A très forte dilution cependant, ces composés d'addition, tout comme $AlBr_3$, sont à l'état monomère. En 1932, Nespital (3) détermina le premier le moment de dipôle de $C_6H_5NO_2, AlBr_3$. Ces mesures ont été reprises sur d'autres nitrodérivés par Sheka en 1940 pour les complexes de $AlCl_3$ (4) et en 1942 pour ceux de $AlBr_3$ (5). Ces auteurs ont trouvé que la fixation de l'acide de Lewis sur le dérivé nitré produit une augmentation du moment de dipôle d'environ 5,3 D. L'augmentation est d'ailleurs du même ordre pour les composés d'addition des cétones avec les halogénures d'aluminium.

-
- 1) B. Menchutkin, Journal de la Société physico-chimique russe, 41, 1053 (1909)
 - 2) H. Ulich, Z. physikal Chem. Bodenstein Festband 423 (1931)
 - 3) W. Nespital, Z. physikal Chem. B 16, 153 (1932)
 - 4) I.A. Sheka, Zapiski Inst. Khim. Akad. Nauk. U.R.S.S. 7, 56 (1940) Chem. Abstr. 35, 2379 (1941)
 - 5) I.A. Sheka, J. Phys. Chem. (U.R.S.S.) 16, 99 (1942). Chem. Abstr. 37, 6538 (1943).

Sheka en conclut que leurs constitutions sont identiques. Mais ces divers auteurs n'ont étudié que des solutions benzéniques; or, le bromure d'aluminium dissous dans le benzène possède un moment de dipôle considérable de 4,89 D (6). On pouvait se demander alors s'il était indiqué d'étudier les composés d'addition des nitrodérivés dans ce dissolvant, qui, bien que non-polaire, n'est donc pas sans action vis-à-vis de AlBr_3 . C'est la raison pour laquelle nous avons repris ces essais avec un autre dissolvant, le sulfure de carbone, dans lequel le moment de dipôle de AlBr_3 est égal à zéro (6).

Nous avons mesuré à 20° les moments de dipôle des dérivés nitrés suivants (μ_n) et de leurs complexes (1:1) avec AlBr_3 (μ_c) :



Les moments de dipôle des dérivés nitrés eux-mêmes étaient d'ailleurs encore inconnus dans CS_2 , à l'exception de celui du nitrobenzène.

T A B L E A U I

	μ_c	μ_n	$\mu_c - \mu_n$
$\text{p-C(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	9,06	4,23	4,83
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	8,51	3,69 ⁷⁾	4,82
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	7,45	2,38	5,07

Discussion des résultats

L'augmentation que nous avons trouvée des moments de dipôle des composés d'addition par rapport aux dérivés nitrés est du même ordre de grandeur que celle qui avait été obtenue en solution dans

6) H. Ulich et W. Nespital, Z. Elektrochem. 37, 559 (1931).

7) Mesure de H.O. Jenjins : 3,66 D (J. chem. Soc. 1934, 480).

le benzène, par Nespital (3) et Sheka (5) (Tableau II). Si nos valeurs de μ_c sont un peu plus faibles (Tableau I), cette différence s'explique, car comme l'a montré Jenkins (7) la polarisation moléculaire est, approximativement, inversement proportionnelle à la constante diélectrique du dissolvant.

T A B L E A U I I

	μ_c	μ_n	$\mu_c - \mu_n$	mesures de
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	9,76	4,44	5,32	Sheka ⁵⁾
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	9,30	3,69	5,61	"
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	9,30	3,94	5,36	Nespital ³⁾
$o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	9,56	4,33	5,23	Sheka

Si, dans C_6H_6 , ces composés d'addition avaient été partiellement dissociés en R-NO_2 et AlBr_3 , cette dissociation n'aurait pas été mise en évidence puisque l'on peut admettre que AlBr_3 forme aussi un complexe avec C_6H_6 , de moment de dipôle 5,1 D (calculé à partir du P.M. de $\text{C}_6\text{H}_6, \text{AlBr}_3$), la polarisation totale de la solution n'étant ainsi pas sensiblement modifiée. Dans CS_2 , une telle dissociation aurait amené un fort abaissement du moment de dipôle. Il n'en est rien, la diminution constatée entre les mesures dans les deux dissolvants étant proportionnellement du même ordre de grandeur pour les complexes et pour les dérivés nitrés et s'expliquant comme il a été indiqué plus haut. Il est d'autre part remarquable de constater que si le pouvoir donneur du para-substituant a un effet considérable sur les μ des dérivés nitrés et sur ceux de leurs composés d'addition avec AlBr_3 , par contre la différence de ces moments semble demeurer à peu près constante dans nos essais, comme dans ceux des auteurs cités.

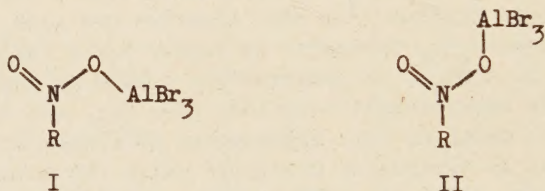
On peut faire plusieurs hypothèses sur la structure de ces composés d'addition en solution. S'ils étaient du même type que le complexe formé par le bromure d'aluminium avec C_6H_6 , où AlBr_3 serait fixé sur le noyau benzénique par l'intermédiaire d'électrons π , le moment de dipôle de la nouvelle liaison serait perpendiculaire

au moment du nitrodérivé. En prenant 8,51 D (μ de $C_6H_5NO_2, AlBr_3$) comme base de calcul et comme résultante de ces deux moments perpendiculaires, on aurait une composante égale à 3,69 D (μ de $C_6H_5NO_2$) et la seconde composante devrait évaluer 7,7 D et serait la somme des μ de la nouvelle liaison et de celle de $AlBr_3$ - en admettant une structure tétraédrique pour $OAlBr_3$ dans le composé d'addition. En composant vectoriellement cette dernière valeur, admise constante, avec les moments des deux autres para-nitrodérivés que nous avons étudiés, on calculerait pour leurs composés d'addition :

$$\mu = 5,70 \text{ pour } p-ClC_6H_4NO_2, AlBr_3 \quad \text{et}$$

$$\mu = 8,26 \text{ pour } p-C(CH_3)_3C_6H_4NO_2, AlBr_3,$$

ce qui ne correspond pas du tout aux valeurs expérimentales. On peut donc admettre que $AlBr_3$ est bien fixé sur le groupe $-NO_2$. Deux structures de valence seraient alors encore possibles, $AlBr_3$ pouvant être fixé symétriquement par rapport aux deux atomes d'oxygène ou lié à un seul de ces atomes par une paire d'électrons libre. Dans cette dernière hypothèse, en admettant entre les deux liaisons N-O et O-Al un angle de 120° , les modèles de Stuart-Briegleb montrent que la rotation libre autour de la liaison N-O est fortement restreinte; donc une position telle que I n'est pas réalisable.



Quelle que soit l'hypothèse choisie, la liaison O- $AlBr_3$ ne doit donc pas s'éloigner fortement de la position II et son moment est de ce fait approximativement parallèle à celui du dérivé nitré, et de même sens. Il s'en suit que le moment de dipôle du composé d'addition est leur somme arithmétique. La valeur moyenne de 4,95 D représente donc, dans l'hypothèse de la constance du moment de dipôle du dérivé nitré, la somme des moments des liaisons O-Al et $AlBr_3$. Il en serait de même dans le cas où $AlBr_3$ serait fixé symétriquement par rapport au groupe nitro, aussi cette hypothèse est-elle indiscernable de la précédente par l'étude seule des moments de dipôle.

Partie expérimentale

Purification des composés et dissolvants utilisés

Bromure d'aluminium: Siegfried, resublimé sous vide à 85°C.

Nitrobenzène: Fluka, séché sur P₂O₅, fractionné deux fois sous pression réduite. $n_D^{20} = 1,5528$.

P-chloronitrobenzène: Fluka puriss., recristallisé dans C₂H₅OH et CS₂, F. 83,5°.

P-butylenitrobenzène tert.: préparé selon ⁸⁾, $n_D^{20} = 1,4926$.

Sulfure de carbone: purifié selon ⁹⁾, fractionné deux fois sur P₂O₅ et desséché ensuite 24 h. par distillation sur P₂O₅ dans l'appareil décrit par Mecke et Rosswog (10).

Benzène: Siegfried, exempt de thiophène, purifié selon ¹⁰⁾.

Chlorobenzène: Merck, purifié selon ¹¹⁾.

Préparation, purification et constantes physiques des composés d'addition: voir deuxième partie. Les composés d'addition sont recristallisés dans CS₂ avant chaque série de mesures, à l'abri de l'humidité, pour éliminer avec certitude toute possibilité de décomposition.

8) S.F. Birch et coll. J. Amer. chem. Soc. 71, 1362 (1949).

9) M. Pestemer, Angew. Chem. 63, 118 (1951).

10) R. Mecke et K. Rosswog, Angew. Chem. 66, 75 (1954).

11) " " " " , Z. Elektrochem. 60, 47 (1956).

Mesure de la constante diélectrique:

Effectuée en solution dans CS_2 , au moyen d'un dipôlemètre du type DM 01 WTW (12), avec une cellule dorée intérieurement, étanche, de capacité égale à 4 cm^3 , étalonnée (jusqu'à $\epsilon = 2,8$) avec du benzène spécialement purifié (constante diélectrique à 20° : $\epsilon^{20} = 2,2825$) et un mélange benzène-chlorobenzène, dont la constante diélectrique est donnée par :

$$\epsilon^{20} = 2,2825 + 3,58 \cdot x$$

(x = fraction moléculaire du chlorobenzène)

La thermostatisation de la cellule est assurée à $20^\circ \pm 0,02^\circ$ par un ultrathermostat Haake. Les solutions sont préparées, à l'abri de l'humidité dans des erlenmeyer rodés. La cellule est remplie dans les mêmes conditions avant d'être adaptée au dipôlemètre. L'expression "à l'abri de l'humidité" signifie que les manipulations ont été effectuées dans une cage sèche (H_r inférieure à 5%).

Mesure de la densité des solutions:

Nous avons utilisé un pycnomètre de Sprengel-Ostwald modifié (13). Le remplissage et l'ajustage se font dans la cage sèche, où se trouve le thermostat, constitué d'un récipient, contenant de l'éthylène-glycol, et d'un serpentín dans lequel circule de l'eau à 20° provenant de l'ultra-thermostat placé à l'extérieur de la cage.

Mesure de l'indice de réfraction pour la raie D:

Elles ont été effectuées au moyen d'un réfractomètre d'Abbé, placé à l'intérieur de la cage sèche, et équipé d'une cuve de chasse, reliée à l'ultrathermostat placé à l'extérieur.

Résultats des mesures: voir tableau III, où sont indiqués les constantes diélectriques ϵ_{12} , les densités absolues d_{12} et les indices de réfraction pour la raie D $n_{D_{12}}$ des solutions dans CS_2 des composés étudiés, en fonction de la D_{12} fraction moléculaire du dissous x_2 , à la température de $20,0^\circ\text{C}$.

- 12) Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Oberbayern, mis à notre disposition par la Société Académique de Genève, Fonds Birkigt et Fred. Firmenich.
- 13) A. Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry I, p. 266 (Interscience Publ. 1949).

T A B L E A U I I I

x_2	ε_{12}	d_{12}	D_{12}^n
$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$			
0,00	2,6426	1,2626	1,6276
0,000513	2,6655	1,2623	1,6274
0,000751	2,6757		1,6272
0,001387	2,7040	1,2616	1,6271
0,002660	2,7610	1,2609	1,6267
0,004470	2,8405	1,2597	1,6260
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$			
0,00	2,6428	1,2623	1,6275
0,000449	2,6581	1,2622	1,6274
0,000832	2,6724		
0,001584	2,6975		
0,001852	2,7053	1,2620	1,6272
0,002726	2,7324		
0,005745	2,8386	1,2614	1,6265
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$			
0,00	2,6453	1,2619	1,6275
0,000443	2,6516	1,2620	1,6275
0,001175	2,6620		
0,001807	2,6702	1,2623	
0,005200	2,7183	1,2628	1,6267
0,013187		1,2639	1,6255

TABLEAU III (suite)

x_2	ϵ_{12}	x_2	d_{12}	x_2	D_{12}^n
$p-C(CH_3)_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$					
0,00	2,6357	0,00	1,2624	0,00	1,6282
0,000093	2,6549	0,000144	1,2627	0,000147	1,6282
0,000120	2,6614	0,000465	1,2633	0,001290	1,6280
0,000157	2,6678	0,001330	1,2651		
0,000216	2,6789				
0,000404	2,7192				
$C_6H_5NO_2, AlBr_3$					
0,00	2,6354	0,00	1,2629	0,00	1,6281
0,000124	2,6585	0,00108	1,2650	0,000231	1,6281
0,000315	2,6912	0,00126	1,2653	0,001890	1,6278
0,000385	2,7054	0,00300	1,2685		
0,000580	2,7408				
$p-ClC_6H_4NO_2, AlBr_3$					
0,00	2,6344	0,00	1,2620	0,00	1,6283
0,000193	2,6610	0,000056	1,2621	0,000202	1,6283
0,000355	2,6841	0,000316	1,2629	0,003400	1,6288
0,000360	2,6848	0,001900	1,2675		
0,000430	2,6945				

Calcul des moments de dipôle:

Le moment de dipôle, en unités Debye, est donné par:

$$\mu = 0,01273 \sqrt{ (P_{2\infty} - R_{2\infty}^D) T }$$

La polarisation moléculaire à dilution infinie P_2 a été calculée d'après Hedestrand (14) selon :

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \left(\frac{M_2 - \beta M_1}{d_1} \right) + \frac{3 M_1 \epsilon_1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2}$$

et $\epsilon_{12} = \epsilon_1 (1 + \alpha x_2) =$ constante diélectrique de la solution.

$$d_{12} = d_1 (1 + \beta x_2) = \text{densité de la solution.}$$

ou les indices se rapportent au dissolvant (1) ou au dissous (2).

ϵ_1 , α , d_1 et β sont obtenus des équations des droites de régression, calculées par la méthode des moindres carrés, à partir des données expérimentales du tableau III. Aucune mesure n'a donc été effectuée sur le dissolvant pur.

Nous n'avons pas extrapolé la réfraction moléculaire à longueur d'onde infinie, mais mesuré seulement pour la raie D. La valeur ainsi obtenue est un peu forte, mais comme on ne connaît de toute façon pas la réfraction atomique, qui serait à soustraire de la polarisation moléculaire pour obtenir la polarisation d'orientation, cette approximation se trouve ainsi partiellement compensée. Elle est, d'après Kortum et Buck (15), sans conséquence sur la valeur du résultat, pour autant que le moment de dipôle soit supérieur à 0,5 D, ce qui est le cas ici.

La réfraction moléculaire pour la raie D est donnée par :

$$R_{2\infty}^D = \frac{D_1^{n^2} - 1}{D_1^{n^2} + 2} \left(\frac{M_2 - \beta M_1}{d_1} \right) + \frac{3 M_1 D_1^{n^2} \alpha}{d_1 (D_1^{n^2} + 2)^2}$$

et $D_{12}^{n^2} = D_1^{n^2} (1 + \alpha' x_2) =$ indice de réfraction de la solution.

D_1^n , et α' sont obtenus, eux aussi, à partir de droites de régression calculées à partir des valeurs expérimentales du tableau III.

14) G. Hedestrand, Z. physikal. Chem. B 2, 428 (1928). J.F.

Halverstadt et W.D. Kummler, J. Amer. chem. Soc. 64, 2988 (1942).

15) G. Kortum et M. Buck, Z. Elektrochem. 60, 53 (1956).

DEUXIEME PARTIE

Spectres d'absorption infra-rouge des composés d'addition du bromure d'aluminium avec le nitrométhane et des nitrodérivés aromatiques parasubstitués

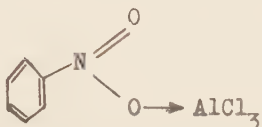
Les composés d'addition formés par le bromure d'aluminium et les dérivés nitrés aromatiques sont du type donneur-accepteur d'électrons, tout comme ceux formés par les cétones avec les halogénures d'aluminium et en général les acides de Lewis. Or, on sait (16) que l'addition d'un acide de Lewis sur l'oxygène du groupe C=O provoque un considérable abaissement de la fréquence de vibration C=O, abaissement qui a été interprété comme correspondant à une diminution du caractère de double liaison du groupe carbonyle. Il était donc intéressant de comparer les spectres infra-rouges des complexes des dérivés nitrés à ceux des cétones, bien que les caractéristiques des groupes donneurs soient différentes dans les deux cas. En effet, dans le cas des cétones le groupe donneur d'électrons ne peut être que l'oxygène cétonique, tandis que pour les dérivés nitrés on se trouve en présence de deux atomes d'oxygène considérés comme strictement équivalents, selon la théorie de la résonance.

Dans la première partie de ce travail il a été démontré, par l'étude des moments de dipôle, que si la fixation de AlBr_3 sur le groupe nitro ne faisait aucun doute, par contre on ne pouvait décider s'il était lié à un atome d'oxygène ou fixé symétriquement aux

16) B.P. Susz et I. Cooke, *Helv.* 37, 1273 (1954)

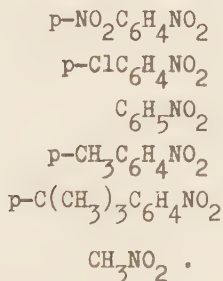
deux atomes d'oxygène par un type de liaison qui resterait encore à définir. C'est en vue de tenter d'en élucider la nature exacte que ce travail a été entrepris.

Signalons que dans le domaine de la spectrographie infrarouge, le seul travail effectué à notre connaissance est celui de Grossmann (17) sur $C_6H_5NO_2$, $AlCl_3$, $TiCl_4$ et $SbCl_5$, qui conclut à la structure suivante:



mais à partir de résultats expérimentaux qui pour le nitrobenzène ne s'accordent pas avec ceux de la bibliographie.

Les dérivés nitrés que nous avons étudiés sont les suivants:



Si nous avons choisi, à part le nitrobenzène, des dérivés aromatiques parasubstitués, c'est que nous pensions qu'ils nous permettraient le mieux de mettre en évidence le mouvement intramoléculaire des électrons, attirés ou repoussés par les divers substituants et par l'acide de Lewis, en l'occurrence principalement le bromure d'aluminium. En effet, Kross et Fassel (18) et plus récemment Franck et coll. (19) ont montré que les fréquences d'absorption dans l'infra-rouge du groupe nitro variaient considérablement avec le caractère électrophile du parasubstituant. Quant au nitrométhane, il était intéressant par la simplicité de son spectre infrarouge, et aussi à titre de comparaison, car il ne présente pas le phénomène de la conjugaison du groupe $-NO_2$ avec le noyau benzénique, tel qu'on le rencontre chez les dérivés aromatiques.

17) R.F. Grossmann, J. Org. Chem. 22, 581 (1957)

18) R. Kross et V. Fassel, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4226 (1956).

19) B. Franck, H. Hörmann et S. Scheibe, Ber. deutsch. chem. Ges., 90, 330 (1957).

Partie expérimentale

Purification des composés utilisés :

Bromure d'aluminium, nitrobenzène, p-ClC₆H₄NO₂,

p-C(CH₃)₃C₆H₄NO₂ , CS₂ : voir première partie.

Nitrométhane : Fluka purum, séché sur Sikkon, fractionné deux fois, $n_D^{20} = 1,3817$.

p-NO₂C₆H₄NO₂ : préparé d'après Organic Synthesis II p. 225, recristallisé 3 fois dans C₂H₅OH, F. 173°.

p-CH₃C₆H₄NO₂ : Fluka purum, recristallisé 3 fois dans C₂H₅OH, F. 54°.

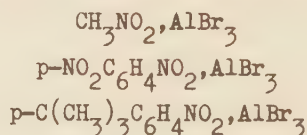
AlCl₃ : Siegfried, resublimé sous pression réduite.

TiCl₄ : produit Merck.

Préparation des composés d'addition :

Les composés étudiés sont tous sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique. La plupart des manipulations décrites ci-dessous, ainsi que la préparation des échantillons pour l'enregistrement des spectres, ont été effectuées dans une cage sèche (H_r inférieure à 5 %).

Parmi les composés d'addition que nous avons étudiés, il en est qui ne semblent pas encore avoir été décrits. Ce sont:



En outre nous avons trouvé que les complexes C₆H₅NO₂, AlBr₃ et

$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ pouvaient cristalliser sous deux formes différentes : complexe I, forme déjà décrite par Menshutkin (20), complexe II, forme nouvelle.

Complexes II : Par recristallisation dans le sulfure de carbone des composés d'addition $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$, nous avons toujours observé une partie insoluble (moins de 0,5 %) qui, analysée, s'est révélée être aussi un complexe (complexe II) de composition identique au produit de départ (complexe I) mais de points de fusion et de spectres infrarouges différents. L'existence de ces deux formes distinctes et bien définies a été confirmées par les diagrammes de poudre Debye-Scherrer que nous avons fait établir pour les deux composés d'addition de $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I et II. Ces diffractogrammes étaient entièrement différents l'un de l'autre et de celui du para-nitrotoluène. De plus nous avons pu indiquer toutes les réflexions selon la méthode de Lipson pour le système orthorhombique. Les indices ainsi déterminés fournissent les dimensions suivantes des mailles élémentaires :

		$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ II
<u>a</u>	:	11,4 Å ⁰	10,9 Å ⁰
<u>b</u>	:	13,4 "	13,4 "
<u>c</u>	:	16,1 "	16,1 "

Pour le complexe I, le nombre de molécules par maille, soit z , déterminé à partir d'une mesure de densité, a été trouvé égal à 8. Nous pensons qu'il en est de même pour le complexe II, vu la grande similitude des dimensions de la maille élémentaire.

Ces complexes II sont pulvérulents, de couleur variant du gris au brun.

$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ et $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$: Ces deux composés d'addition ont été préparé par la méthode générale indiquée au paragraphe suivant. Tous nos essais en vue d'obtenir un composé d'addition du type $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, (\text{AlBr}_3)_2$ ont échoué. En solution dans CS_2 ou $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$, insoluble même à chaud, précipite seul, même en présence d'un excès de bromure d'aluminium.

20) B. Menshutkin, Journal de la Société physico-chimique russe, 41, 1053 (1909).

Par fusion de quantités équimoléculaires de para-dinitrobenzène et de $(\text{AlBr}_3)_2$, il se produit une réaction explosive avec carbonisation complète du dérivé nitré.

Dérivés nitrés aromatiques + AlBr_3 : Dans un appareil en verrerie rodée, desséché auparavant par P_2O_5 , on ajoute peu à peu, au moyen d'un dispositif à genouillère, la quantité équimoléculaire de AlBr_3 monomère à une solution du nitrodérivé dans le sulfure de carbone. L'opération terminée, on concentre sous pression réduite jusqu'à cristallisation, puis on filtre. Ces composés sont généralement bien cristallisés et ont une couleur allant du jaune pâle au jaune orangé, exception faite de $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ qui est brun.

Nitrobenzène + AlCl_3 et TiCl_4 : Une quantité équimoléculaire de AlCl_3 monomère (ou $\frac{1}{2}$ de TiCl_4) est ajoutée sous agitation, peu à peu, au nitrobenzène. L'opération se fait dans l'appareil décrit au paragraphe précédent. L'addition terminée, on chauffe jusqu'à liquéfaction totale du mélange. Après refroidissement le complexe solide est recristallisé dans CS_2 bouillant.

Nitrométhane + AlBr_3 : A une solution de AlBr_3 dans CS_2 , on ajoute, à l'abri de l'humidité, une quantité équimoléculaire de CH_3NO_2 , puis on agite fortement, le nitrométhane n'étant pas miscible au sulfure de carbone. Il se forme un gel blanc déjà obtenu par Mezhenii (20). Si ce gel est filtré immédiatement, nous avons observé qu'il n'est pas stable à température ordinaire. Mais en laissant le mélange réactionnel tel quel 3 jours à l'abri de l'humidité et de la lumière, des cristaux blancs se déposent qui, filtrés, se conservent indéfiniment à l'abri de l'humidité.

Analyses et points de fusion

Le brome et le chlore ont seuls été dosés, par la méthode potentiométrique, la composition 1:1 de ce type de complexes ayant été suffisamment établie par des travaux antérieurs.

Les points de fusion ont été pris avec un thermomètre corrigé. Certains de ces complexes se décomposent au voisinage du point de fusion, ce qui est indiqué dans le tableau ci-dessous par (déc).

20) Ya. P. Mezhenii, Mem. Inst. Chem. Ukrain Acad. Sci., 3, 85 (1936). Chem. Abstr. 31, 4564 (1937).

Complexe	% Br trouvé	% Br calculé	F. (°C)
$C_6H_5NO_2, AlBr_3$ I	61,5	61,5	86
$C_6H_5NO_2, AlBr_3$ II	61,2	61,5	165 (déc)
$p-CH_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$ I	59,5	59,4	88
$p-CH_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$ II	58,5	59,4	165 (déc)
$p-ClC_6H_4NO_2, AlBr_3$	56,1	56,5	116
$p-C(CH_3)_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$	53,8	53,6	129
$p-NO_2C_6H_4NO_2, AlBr_3$	55,6	55,1	125 (déc)
$CH_3NO_2, AlBr_3$	72,9	73,1	85 (déc)
	% Cl trouvé	% Cl calculé	F. (°C)
$C_6H_5NO_2, AlCl_3$	41,7	41,5	91
$C_6H_5NO_2, TiCl_4$	45,2	45,3	81

Appareillage optique

Les spectrophotomètres Perkin-Elmer modèle 21 avec prisme de NaCl et Perkin-Elmer modèle 12 avec prisme de KBr furent utilisés. Pour l'enregistrement des spectrogrammes, les composés d'addition placés entre fenêtres de NaCl ou KBr, entourées d'une bande adhésive, étaient, soit dispersés dans le nujol, soit simplement pulvérisés. D'autre part, nous avons observé que certains des complexes que nous avons étudiés réagissaient à l'état solide et à température ordinaire avec les halogénures alcalins. Ce sont:

$CH_3NO_2, AlBr_3$, $C_6H_5NO_2, AlCl_3$, $C_6H_5NO_2, AlBr_3$ I,

$p-CH_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$ I.

Pour ces complexes nous avons dû utiliser des fenêtres de CaF_2 et $AgCl$.

Etude des spectres d'absorption infrarouge

Nous nous sommes limités principalement dans notre étude des spectres des dérivés nitrés et de leurs complexes à l'interprétation des fréquences caractéristiques du groupe NO_2 et aussi de toutes autres fréquences modifiées par l'addition de l'acide de Lewis, dans la région spectrale s'étendant de 1600 cm^{-1} à 430 cm^{-1} ,

I.- a) Nitrométhane (liquide, ép. 25μ ou solution benzénique)

Le groupe C-NO_2 aliphatique présente dans l'infrarouge trois vibrations de valence : $\omega_a (\text{NO}_2)$ antisymétrique, $\omega_s (\text{NO}_2)$ symétrique et $\omega (\text{C-N})$. Toutes les fréquences fondamentales du nitrométhane à l'état gazeux ont été interprétées par Wells et Wilson (21), à l'exception du doublet situé à 1384 et 1413 cm^{-1} , qui fut élucidé par Th. Wilson (22) par la préparation et le spectre du tridentéronitrométhane. Les valeurs que nous avons obtenues coïncident bien avec celles de Smith et coll. (23) (infra-rouge) et de Wittek (24) (effet Raman). Signalons simplement l'absence dans nos spectres de la fréquence 1205 cm^{-1} attribuée par Wells et Wilson à $\delta (\text{CH}_3)$, rocking perpendiculaire au plan de NO_2 .

b) Composé d'addition du nitrométhane et du bromure d'aluminium (solide pressé entre fenêtres de CaF_2 ou dispersé dans le nujol entre fenêtre de CaF_2 ou AgCl)

Les principales différences observées sont les suivantes:

- 21) A.J. Wells et E. Bright Wilson, J. chem. Phys., 9, 314 (1941)
- 22) Th. P. Wilson, J. chem. Phys., 11, 316 (1943)
- 23) Don. C. Smith, Chi-Yuan Pan, J.R. Nielsen. J. chem. Phys., 18, 706 (1950)
- 24) H. Wittek, Z. physikal. Ch. B 51, 187 (1942)

la fréquence $\omega_a(\text{NO}_2)$ a pratiquement complètement disparu. Il n'en reste qu'un épaulement à peine marqué, probablement dû à une légère décomposition du complexe. Par contre il apparaît une fréquence intense à 1610 cm^{-1} que nous attribuons à $\omega_a(\text{NO}_2)$ perturbée. Les épaulements de faibles intensités à 1515 cm^{-1} et 1479 cm^{-1} du spectre du nitrométhane n'apparaissent pas dans ceux du complexe, ce qui ne signifie pas qu'ils soient absents, car la masse du nitrométhane dans le complexe est relativement faible, ce qui peut causer un affaiblissement des bandes peu intenses. A noter que ces deux fréquences observées par Wells et Wilson pour CH_3NO_2 gazeux, n'avaient pas été retrouvées par Smith et coll.

Les deux fréquences 1430 f et 1403 F du nitrométhane disparaissent, alors que la fréquence intense $\omega_s(\text{NO}_2)$ est remplacée par une bande d'absorption faible dans le complexe. Par contre on note deux fréquences nouvelles: l'une à 1350 f et l'autre à 1310 F. Nous attribuons la fréquence 1310 cm^{-1} à la vibration $\omega_s(\text{NO}_2)$ et les fréquences 1378 et 1350 cm^{-1} aux déformations asymétrique et symétrique du groupe CH_3 parallèlement et perpendiculairement au plan du groupe NO_2 .

Les autres fréquences fondamentales du nitrométhane ne sont que peu déplacées dans le complexe. Signalons seulement l'abaissement de 20 cm^{-1} de la fréquence C-N et la légère élévation de la fréquence de déformation symétrique du groupe NO_2 . Enfin apparaissent deux bandes d'absorption nouvelles à 546 cm^{-1} et à 464 cm^{-1} , cette dernière très large (Tableau I).

T A B L E A U I

Fréquences du nitrométhane et de son composé d'addition avec AlBr_3

CH_3NO_2 liquide			$\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ solide	
H. Wittek ²⁴⁾ (Raman)	Smith et coll. ²³⁾ (Infrarouge)	Présent travail	Interprétation	Présent travail
1562(5)	1570 FF	1563 FF 1515 sh 1479 sh	$\nu_a(\text{NO}_2)$ $(\text{CH}_3)_a$ bending	1610 FF 1565 sh
1433(00)	1429 F	1430 f	$(\text{CH}_3)_a$ bending	1378 f
1402(8)	1404 F	1403 F	$(\text{CH}_3)_s$ bending	1350 f
1375(7)	1379 F	1377 F	$\nu_s(\text{NO}_2)$	1310 F
1312(1/2)	1312 ff	1307 sh		
				1283 sh
1210(00)	1209 f	1206 sh		1200 sh
1104(3b)	1100 F 960 f	1097 mF	(CH_3) rocking	1095 mF
917(12b)	917 m	910 m	$\nu(\text{C-N})$	890 mF
656(10b)	656 F	655 FF	$(\text{NO}_2)_s$ bending	666 FF
609(3b)	608 m	609 m	(NO_2) rocking	598 m
				546 FF
482(8b)	482 m	481 mf	(NO_2) rocking	476 sh
				464 FF large

II.- a) Nitrobenzène et dérivés nitroaromatiques parasubstitués

Le nitrobenzène et ses dérivés parasubstitués ont été étudiés systématiquement par Wittek (25) en effet Raman, tandis que plus récemment Brown (26), Kross et Fassel (18) et Frank et coll. (19) ont mis en évidence l'influence de substituants placés en para sur la position des vibrations $\omega_a(\text{NO}_2)$ et $\omega_s(\text{NO}_2)$. Ils ont montré que les deux fréquences augmentent avec le caractère électrophile du substituant, cet effet étant le plus marqué pour

$\omega_a(\text{NO}_2)$. Quant à la fréquence $\omega(\text{C-N})$, Randle et Whiffen (27) la situent autour de 850 cm^{-1} , alors que Kross et Fassel la placeraient vers 1300 cm^{-1} , vu son caractère partiel de double liaison tel qu'il apparaît dans les formes de résonance des dérivés nitrés aromatiques. La vibration de déformation du groupe NO_2 n'a pas encore été attribuée avec certitude pour le nitrobenzène. Wittek la situerait à 535 cm^{-1} , fréquence que nous n'avons pas retrouvée dans nos spectres. A part cela, nos valeurs sont en accord avec celles, fragmentaires, de la bibliographie. Cependant le spectre de $\text{p-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ne semble pas encore avoir été décrit. (Tableau II et III).

b) Composés d'addition du nitrobenzène avec AlCl_3 , AlBr_3 et TiCl_4

La fréquence $\omega_a(\text{NO}_2)$ est pratiquement inchangée dans ces complexes par rapport au nitrobenzène, tandis que $\omega_s(\text{NO}_2)$ est profondément perturbée. En effet à la place de la fréquence la plus intense on ne retrouve plus qu'une faible bande d'absorption, alors qu'apparaît à environ 1260 cm^{-1} pour les complexes de AlCl_3 et AlBr_3 I et II et à 1305 cm^{-1} pour celui de TiCl_4 , une fréquence nouvelle qui est toujours la plus intense du spectre. Nous attribuons cette fréquence nouvelle à $\omega_s(\text{NO}_2)$ perturbée. Autre modification remarquable, l'intensité renforcée, sauf dans le cas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{TiCl}_4$, de la fréquence 1175 cm^{-1} , attribuée par Wittek à la déformation δ_3 des C-H benzéniques. Quant à $\omega(\text{C-N})$, elle est seulement déplacée de quelques cm^{-1} et d'intensité toujours moindre. Une autre fréquence nouvelle et intense apparaît à environ 655 cm^{-1} , et sa constance, aussi bien en position qu'en intensité est remarquable pour les quatre complexes. Ceux-ci diffèrent par contre dans la région comprise entre 600 et 430 cm^{-1} ,

25) H. Wittek, Z. physikal. Ch. B 52, 315 (1943)

26) J.F. Brown Jr., Amer. chem. Soc. 77, 6341 (1955)

27) R.R. Randle et D.H. Whiffen, J. chem. Soc. 1952, 4153.

où ils présentent tous une bande d'absorption très large et très intense, de position variable, sauf pour $C_6H_5NO_2, AlBr_3$ II, chez lequel la bande large à 464 cm^{-1} semble être dédoublée en deux fréquences d'intensité moyenne.

c) Composés d'addition des dérivés nitroaromatiques para-substitués avec le bromure d'aluminium

Nous retrouvons ici, pratiquement les mêmes différences constatées pour les spectres des complexes du nitrobenzène. Peu ou pas de modification de $\omega_a(NO_2)$, disparition quasi complète de la fréquence $\omega_s(NO_2)$, et apparition d'une nouvelle bande d'absorption à environ 1260 cm^{-1} . On note aussi un renforcement presque général de la fréquence à 1175 cm^{-1} , exception faite pour $p-NO_2C_6H_4NO_2, AlBr_3$. On retrouve aussi la fréquence nouvelle qui était présente à 657 cm^{-1} pour $C_6H_5NO_2, AlBr_3$ I, mais, semble-t-il sa position varie assez régulièrement avec le pouvoir donneur du parasubstituant, exception faite pourtant de $p-C(CH_3)_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$. Enfin entre 430 et 550 cm^{-1} se situent des fréquences nouvelles, larges et assez intenses, tout comme pour les complexes du nitrobenzène, et de nouveau ici le complexe II de $p-CH_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$ fait exception.

T A B L E A U II

Principales fréquences des spectres infrarouges des complexes du nitrobenzène avec AlCl_3 , AlBr_3 et TiCl_4

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Interprétation	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlBr_3 I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlBr_3 II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, TiCl_4
1530 FF	$\omega_a (\text{NO}_2)$	1535 FF	1523 F	1527 FF	1526 F
1350 FF	$\omega_s (\text{NO}_2)$	1352 f	1352 mf	1351 mf	1354 ff
(1247 ff)	$\omega_s (\text{NO}_2)$ perturbée	1250 FF	1253 FF	1260 FF	1305 FF
1172 mf	$\delta_3 (\text{C-H})$	1175 F	1179 F	1179 F	1180 mf
845 FF	$\omega (\text{C-N}) ?$	855 sh 838 F	838 F	840 f 794 F	850 ff 837 ff
	$\omega (\text{O-Al})$	657 F	655 F	650 F	665 F
612 ff		615 FF 540 FF large 465 mF 440 f	610 FF 464 FF large	611 mF 492 mF 475 m 462 m	613 sh 559 F 496 m 469 F large

Principales fréquences des spectres infrarouges des complexes de dérivés nitroaromatiques
para-substitués avec le bromure d'aluminium

p-bnbt	p-bnbt, AlBr ₃	p-nt	p-nt, AlBr ₃ I	p-nt, AlBr ₃ II	p-Clnb	p-Clnb, AlBr ₃	p-dnb	p-dnb, AlBr ₃	Interprétation
1512 FF	1517 F	1505 FF	1505 F	1500 F	1520 FF	1528 F	1563 F	1573 F	$\omega_a(NO_2)$
1342 FF	1350 F	1345 FF	1348 sh	1340 mf	1346 FF	1348 sh	1343 FF	1332 m	$\omega_s(NO_2)$
	1251 FF		1242 FF	1263 FF		1261 FF		1263 FF	$\omega_s(NO_2)$ perturbée
1191 mf	1191 F	1180 mf	1170 F	1179 F	1175 mf	1175 m	1156 sh	1156 sh	$\delta_3(C-H)$
850 FF	850 mF	858 F 835 mF	847 ff 832 m	848 ff 830 mf 800 FF	855 sh 845 FF	848 mF 829 sh	870 mF 838 F	870 sh 860 mf	$\omega(C-N)$?
	618 FF		652 FF	663 FF		613 F		604 FF	$\omega(O-Al)$
539 m	537 mF 481 FF 446 F large	521 mF 472 F	473 m 440 FF large	499 F 475 mf 468 f	471 m	451 F large 428 F large	450 f 430 m	457 F large 431 ff	

p-bnbt : $p-C(CH_3)_3C_6H_4NO_2$; p-nt : $p-CH_3C_6H_4NO_2$; p-Clnb : $p-ClC_6H_4NO_2$; p-dnb : $p-NO_2C_6H_4NO_2$.

Interprétation des résultats

Liaisons benzéniques

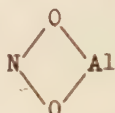
Les fréquences du noyau benzénique semblent peu perturbées dans les spectres des complexes par rapport à ceux des dérivés nitrés correspondants, ce qui n'aurait pas été le cas si le bromure d'aluminium avait été fixé sur le noyau. D'autre part le renforcement général observé de la fréquence de déformation δ_3 à 1175 cm^{-1} peut s'expliquer si on admet que la variation du moment de dipôle lors de la vibration est dirigée dans l'axe de la molécule et dépend du moment total de celle-ci.

Liaisons du groupe $-\text{NO}_2$

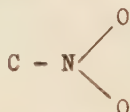
Comme on l'a déjà relevé lors de la description des spectres, des composés aromatiques des deux fréquences de vibration de valence de NO_2 , seule la vibration symétrique ω_s est abaissée de 80 cm^{-1} environ, la fréquence asymétrique ω_a demeurant pratiquement inchangée. Par contre, pour le nitrométhane cette dernière fréquence est, elle aussi, modifiée, accusant une élévation du nombre d'onde d'environ 50 cm^{-1} . Ces variations de fréquence suffisent à confirmer que c'est bien le groupe NO_2 qui se trouve voisin de AlBr_3 des complexes, comme l'avait déjà fait admettre l'étude du moment de dipôle en solution dans CS_2 . Mais elles montrent aussi que l'interprétation des spectres de ces composés d'addition n'est pas aussi simple que pour le cas des cétones avec les acides de Lewis qui ont fait l'objet de recherches récentes (28) et pour lesquels on a déterminé que l'addition de AlBr_3 produit un abaissement de la vibration de valence de $\omega(\text{C=O})$ de 130 cm^{-1} environ. On aurait pu s'attendre à des déplacements du même ordre de grandeur.

28) P. Chalendon, Thèse, Genève 1958.

La valeur des moments de dipôle permet deux hypothèses différentes pour expliquer les déplacements observés dans les spectres: AlBr_3 fixé symétriquement sur les deux atomes d'oxygène du groupe NO_2 ou asymétriquement à l'un de ces atomes. Si l'acide de Lewis était placé symétriquement, on pourrait supposer, par comparaison avec le cas des cétones que les deux fréquences ω_a et ω_s s'abaisseraient simultanément, ce qui n'est le cas dans aucun des spectres et rend cette hypothèse peu vraisemblable. Nous nous rendons bien compte, comme le prouve un calcul de la fréquence de vibration sur un modèle très simplifié



que la fixation par une valence du type normal de l'atome Al sur les atomes d'oxygène tendrait à relever la fréquence NO asymétrique, mais la variation simultanée de la constante de force surcompense cet effet mécanique dans le cas des cétones. D'autre part un calcul effectué sur la molécule hypothétique



montre que l'ouverture de 10° de l'angle que font les deux liaisons N-O reproduit les mêmes variations que celles observées dans le spectre du nitrométhane- AlBr_3 . Mais on ne peut cependant admettre que la fixation de l'acide de Lewis ne provoque qu'une variation d'angle sans diminution simultanée des constantes de force des liaisons N-O, donc d'un abaissement du centre de gravité des valeurs ω_a et ω_s observées pour les complexes.

Si l'on examine la seconde hypothèse de l'atome d'aluminium lié par une liaison dative à l'un des atomes d'oxygène, on peut rechercher s'il existe d'autres types de composés où le groupe NO_2 ait subi une modification de même nature. On n'a relevé qu'un cas voisin, celui de l'ortho-nitrophénol, où une liaison hydrogène intramoléculaire attaque asymétriquement NO_2 , comme le montre la position de la bande hydroxyle de ce dérivé. Une comparaison des spectres de vibration de l'ortho et du para-nitrophénol ne montre que des différences très faibles des vibrations de valence de NO_2 , beaucoup plus faibles en tout cas que les variations que nous avons observées. Bien qu'il n'y ait pas contradiction

avec notre hypothèse, l'effet que nous avons enregistré est beaucoup plus marqué, ce qui est en faveur de la formation d'une véritable liaison dative.

D'autre part, la comparaison avec les complexes des cétones, qui paraît justifiée par la ressemblance du caractère électrophile des groupes NO_2 et C=O , suggère que l'ordre de la liaison NO à laquelle serait attaché l'atome d'aluminium devrait avoir diminué, ainsi que la constante de force de cette liaison. Par compensation, la seconde liaison NO doit tendre à ressembler davantage à une liaison double, comme dans le cas du passage d'un ion carboxylique à un ester. On s'expliquerait ainsi fort bien sans autre hypothèse le résultat obtenu pour $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$. Mais le cas des nitrodérivés aromatiques est plus délicat. Car il faudrait supposer que les actions combinées de l'augmentation de l'ordre de la liaison, de la diminution de la résonance et de l'action des électrons π du noyau benzénique apporte une compensation approximative de la valeur même de la fréquence. Il est à remarquer que dans la région des fréquences faibles, nous trouvons une absorption assez intense variant pour les différents complexes de 540 à 655 cm^{-1} , que nous pouvons attribuer à la fréquence de vibration de la liaison O-Al .

Il existe cependant d'autres cas où l'une seulement des fréquences ω_a ou ω_s est déplacée par une modification de la molécule d'un nitrodérivé. Kross et Fassel (18) ont montré que la substitution en para d'un groupe nucléophile affecte principalement la fréquence asymétrique du groupe NO_2 . D'autre part Van Veen et coll. (29), étudiant l'effet de la substitution en ortho, indiquent que l'effet stérique du substituant affecte presque uniquement la fréquence ω_s . Tous ces faits paraissent peu conciliables avec la symétrie attribuée à la molécule des nitrodérivés par la théorie de la résonance, car il semble que les effets observés présupposent une différence entre les deux liaisons du groupe NO_2 . En tous cas, la valeur de 1260 cm^{-1} de ω_s des complexes des nitrodérivés avec les acides de Lewis est déjà plus basse que la valeur attribuée à la liaison dative des nitriloxides par Califano et coll. (30). Nous désirons faire remarquer que ce n'est pas la structure cristalline qui est responsable de ces déplacements, car le complexe de $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ présente en solution benzénique les mêmes fréquences que le solide dispersé dans le nujol. Malgré la

29) A. van Veen, P.E. Verkade et B.M. Wepster, R. 76, 801 (1957).

30) S. Califano, R. Moccia, R. Scarpati et G. Speroni, J. Chem. Phys. 26, 1777 (1957).

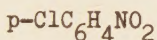
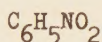
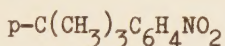
réactivité signalée plus haut des solutions des autres composés d'addition vis-à-vis des halogénures des cellules, on a pu faire à leur propos les mêmes observations, grâce à la grande intensité de ω_s .

En conclusion, l'hypothèse de la fixation de l'acide de Lewis sur l'un seulement des atomes d'oxygène du groupe NO_2 , sans être pleinement satisfaisante, semble actuellement celle qui s'accorde le mieux avec l'étude des spectres de vibration et des moments de dipôle.

R E S U M E

I.- Nous avons préparé un certain nombre de composés d'addition de nitrodérivés avec le bromure d'aluminium. Nous avons montré que deux de ces complexes ($C_6H_5NO_2, AlBr_3$ et $p-CH_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$) pouvaient se présenter sous deux formes différentes.

II.- Nous avons mesuré en solution dans le CS_2 les moments de dipôle des dérivés nitrés



et de leurs composés d'addition avec $AlBr_3$, et avons montré que l'augmentation constante du moment de dipôle de 4,8 à 5 D ne peut s'expliquer que par la fixation de $AlBr_3$ sur le groupe nitro.

III.- Nous avons déterminé les spectres infrarouges de 10 composés d'addition de nitrodérivés aromatiques et aliphatique, et avons montré que dans tous les cas la vibration $\omega_s(NO_2)$ était fortement abaissée alors que $\omega_a(NO_2)$ était pratiquement inchangée, sauf dans le cas de $CH_3NO_2, AlBr_3$.

IV.- Les résultats sont discutés et comparés aux déplacements de fréquences observés pour des cas analogues, et expliqués par l'hypothèse d'une fixation asymétrique de l'acide de Lewis sur le groupe NO_2 .

